

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179889
(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl. C08L 65/00
C08G 61/06
C08J 5/00
C08K 3/00
C08K 5/00

(21)Application number : 2001-063766 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 07.03.2001 (72)Inventor : NAKATANI MASAFUMI
GOTO NOBUHIRO
YOSHITANI HIROSHI

(30)Priority
Priority number : 2000303712 Priority date : 03.10.2000 Priority country : JP

(54) NORBORNENE RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a norbornene resin composition having a low viscosity and excellent fluidity even when a filler is highly filled and a molded product of the norbornene resin prepared by polymerizing the composition and having good mechanical properties.

SOLUTION: This norbornene resin composition is characterized in that (C) a dispersion treating agent is soluble in (A) a norbornene monomer and the viscosity of the composition is \leq 50 poises in the norbornene resin composition comprising the norbornene monomer (A), (B) a filler, the dispersion treating agent (C) and (D) a metathetic polymerization catalyst. The molded product of the norbornene resin is obtained by carrying out metathetic polymerization of the resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179889

(P2002-179889A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 L 65/00

C 08 L 65/00

4 F 0 7 1

C 08 G 61/06

C 08 G 61/06

4 J 0 0 2

C 08 J 5/00

CE Z

C 08 J 5/00

CE Z 4 J 0 3 2

C 08 K 3/00

5/00

C 08 K 3/00

5/00

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 13 頁)

(21)出願番号

特願2001-63766(P2001-63766)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(22)出願日

平成13年3月7日 (2001.3.7)

(72)発明者 中谷 政史

京都府京都市南区上島羽上鷹子町2-2

積水化学工業株式会社内

(31)優先権主張番号

特願2000-303712(P2000-303712)

(72)発明者 後藤 信弘

京都府京都市南区上島羽上鷹子町2-2

積水化学工業株式会社内

(32)優先日

平成12年10月3日 (2000.10.3)

(72)発明者 ▲吉▼谷 博司

京都府京都市南区上島羽上鷹子町2-2

積水化学工業株式会社内

(33)優先権主張国

日本 (JP)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ノルボルネン系樹脂組成物及びその成型品

(57)【要約】

【課題】 充填材を高充填しても低粘度で流动性に優れたノルボルネン系樹脂組成物、及び該組成物を重合させてなる機械物性良好なノルボルネン系樹脂成型品の提供。

【解決手段】 ノルボルネン系モノマー (A)、充填材 (B)、分散処理剤 (C)、及びメタセシス重合触媒 (D)を含有してなるノルボルネン系樹脂組成物において、分散処理剤 (C)がノルボルネン系モノマー (A)に可溶であり、かつ、該組成物の粘度が50ポイズ以下であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物、及び該樹脂組成物をメタセシス重合させてなるノルボルネン系樹脂成型品。

【特許請求の範囲】

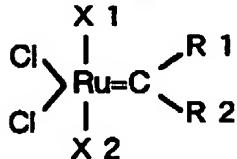
【請求項1】 ノルボルネン系モノマー(A)、充填材(B)、分散処理剤(C)、及びメタセシス重合触媒(D)を含有してなるノルボルネン系樹脂組成物において、分散処理剤(C)がノルボルネン系モノマー(A)に可溶であり、かつ、該組成物の粘度が50ポイズ以下であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項2】 分散処理剤(C)の溶解度が、25°Cにおけるノルボルネン系モノマー100gに対して0.1g以上であることを特徴とする請求項1に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項3】 分散処理剤(C)が、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項4】 分散処理剤(C)が、界面活性剤であることを特徴とする請求項3に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項5】 界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン結合リシノレイン酸エステル、*



(I)

【式中、R1及びR2は、お互いに独立に、水素、C2～C20-アルケニル、C1～C20-アルキル、アリール、C1～C20-カルボキシレート、C1～C20-アルコキシ、C2～C20-アルケニルオキシ、アリールオキシ、C2～C20-アルコキシカルボニル、C1～C20アルキルチオ、チオアルキル、チオアリール、C1～C20アルキルシリル、マリールシリル(これらは、C1～C5-アルキル、ハロゲン、C1～C5-アルコキシによって、又は必要に応じてC1～C5-アルキル、ハロゲン、C1～C5-アルコキシによって置換されたフェニルによって必要に応じて置換してもよい)、或いはフェロセン誘導体を意味し、X1及びX2は、お互いに独立に、任意の所望の配位子を意味する。】

【請求項10】 請求項1乃至9に記載のノルボルネン系樹脂組成物をメタセシス重合させてなることを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ノルボルネン系樹脂組成物及びその成形品に関し、さらに詳しくは、充填

* アクリル系界面活性剤、及びビニルエーテル系界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項4に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

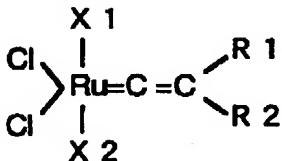
【請求項6】 分散処理剤(C)が、界面活性剤に加えて、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、及びジルコニウム系カップリング剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の併用であることを特徴とする請求項3に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項7】 ノルボルネン系モノマー(A)が、ジシクロペンタジエンであることを特徴とする請求項1乃至6に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項8】 メタセシス重合触媒(D)が、ルテニウム系メタセシス重合錯体であることを特徴とする請求項1乃至7に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項9】 ルテニウム系メタセシス重合錯体が、次の一般式【I】のルテニウムカルベン錯体、又は次の一般式【II】のルテニウムビニリデン錯体であることを特徴とする請求項8に記載のノルボルネン系樹脂組成物。

【化1】



(II)

材を高充填しても低粘度で流動性に優れたノルボルネン系樹脂組成物、及びそれから得られる機械物性の良好な成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ノルボルネン系モノマーがメタセシス重合反応によって重合体を与えることは公知である。その中で、ジシクロペンタジエン等のような安価に入手可能なノルボルネン系モノマーを用いて、メタセシス重合触媒の存在下に金型内で重合と成形とを一段階で行う、いわゆる反応射出成形(RIM)により、ノルボルネン系樹脂成形品を得る方法は、一般的に行われている。そして、このRIM方法によれば、安価な低圧鋳型を用いて大型成形品が得られるばかりでなく、得られた成形品が剛性と耐衝撃性のバランスに優れているため、魅力的な成形品を得ることができる実用性に富んだ成形手段の1つであるといえる。

【0003】 しかしながら、近年、ノルボルネン系樹脂成形品の分野では、より高い剛性とより低い線膨張係数を必要とする用途が増し、それに伴って高剛性化と低線膨張率化が一段と求められるようになってきたにもかかわらず、従来のRIM法では、これらの物性をバランス

よく十分に向上させることができなかった。

【0004】そのため、かねてより、ノルボルネン系樹脂成型品の高剛性化、低線膨張率化を達成するために種々の解決手段が提案されており、その代表的な方策としては、例えば強化繊維や充填材を配合する方法を挙げることができる。例えば、特開平10-17676号公報には、予めシランカップリング剤で表面処理した繊維補強材の存在下で、予めシランカップリング剤で表面処理した粒子状充填材を含有したノルボルネン系樹脂組成物を硬化させることによって、ノルボルネン系樹脂成型品を得る技術が開示されている。

【0005】しかしながら、この方法によれば、高剛性で線膨張率の低いノルボルネン系樹脂の成型品を得ることができるもの、予め充填材の表面処理を行わなければならぬため生産性が悪くなるという問題があるばかりでなく、充填材を多量に充填させた場合にはノルボルネン系樹脂組成物の粘度が高くなつて良好に流动しなくなり、成型金型の端部まで配合液が流れなくなるという問題がある。さらには、組成物中の気泡が抜けにくいため成型品の機械物性、特に、強度が悪くなるという問題がある。

【0006】こうした状況下、従来の強化繊維や充填材を多量に配合したノルボルネン系樹脂組成物のもつ問題点を解決するため、充填材を高充填しても流动性が良好なノルボルネン系樹脂組成物の開発、さらには機械物性良好なノルボルネン系樹脂成型品の開発が強く求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来法の問題点に鑑み、充填材を高充填しても低粘度で流动性に優れたノルボルネン系樹脂組成物、及び該組成物を重合させてなる機械物性良好なノルボルネン系樹脂成型品を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に解決するため銳意研究を重ねた結果、ノルボルネン系モノマー、充填材、分散処理剤、及びメタセシス重合触媒を含有してなるノルボルネン系樹脂組成物において、ノルボルネン系モノマーに可溶である分散処理剤を選定し、さらに該組成物の粘度を特定数値以下に設定することにより、充填材を高充填しても低粘度で流动性に優れたノルボルネン系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の第1の発明によれば、ノルボルネン系モノマー(A)、充填材(B)、分散処理剤(C)、及びメタセシス重合触媒(D)を含有してなるノルボルネン系樹脂組成物において、分散処理剤(C)がノルボルネン系モノマー(A)に可溶であり、*

* かつ、該組成物の粘度が50ボイズ以下であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

【0010】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、分散処理剤(C)の溶解度が、25℃におけるノルボルネン系モノマー100gに対して0.1g以上であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

【0011】さらに、本発明の第3の発明によれば、第1又は第2の発明において、分散処理剤(C)が、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、及び界面活性剤であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

【0012】また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、分散処理剤(C)が、界面活性剤であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

【0013】さらに、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、アクリル系界面活性剤、及びビニルエーテル系界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

【0014】また、本発明の第6の発明によれば、第3の発明において、分散処理剤(C)が、界面活性剤に加えて、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、及びジルコニウム系カップリング剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の併用であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

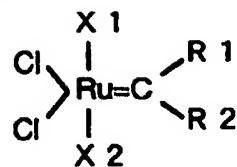
【0015】さらに、本発明の第7の発明によれば、第1乃至第6の発明において、ノルボルネン系モノマー(A)が、ジシクロペンタジエンであることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

【0016】また、本発明の第8の発明によれば、第1乃至第7の発明において、メタセシス重合触媒(D)が、ルテニウム系メタセシス重合錯体であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

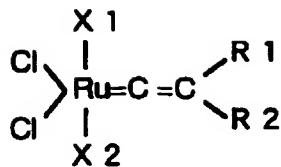
【0017】さらに、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、ルテニウム系メタセシス重合錯体が、次の一般式【I】のルテニウムカルベン錯体、又は次の一般式【II】のルテニウムビニリデン錯体であることを特徴とするノルボルネン系樹脂組成物が提供される。

【0018】

【化2】



(I)



(II)

【0019】 [式中、R1及びR2は、お互いに独立に、水素、C2～C20-アルケニル、C1～C20-アルキル、アリール、C1～C20-カルボキシレート、C1～C20-アルコキシ、C2～C20-アルケニルオキシ、アリールオキシ、C2～C20-アルコキシカルボニル、C1～C20-アルキルチオ、チオアルキル、チオアリール、C1～C20-アルキルシリル、マリールシリル(これらは、C1～C5-アルキル、ハロゲン、C1～C5-アルコキシによって、又は必要に応じてC1～C5-アルキル、ハロゲン、C1～C5-アルコキシによって置換されたフェニルによって必要に応じて置換されていてもよい)、或いはフェロセン誘導体を意味し、X1及びX2は、お互いに独立に、任意の所望の配位子を意味する。]

【0020】 さらに、本発明の第10の発明によれば、第1乃至第9の発明により得られるノルボルネン系樹脂組成物をメタセシス重合させてなることを特徴とするノルボルネン系樹脂成型品が提供される。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0022】 1. ノルボルネン系モノマー (A)

本発明に用いられるノルボルネン系モノマー (A) は、ノルボルネン系環を有するものであれば特に限定されるものではないが、耐熱性や形態安定性に優れた成型品が得られることから、三環体以上の多環ノルボルネン系モノマーを用いることが好ましい。

【0023】 上記ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、2-ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二環体、ジシクロペンタジエンやジヒドロジシクロペンタジエンなどの三環体、テトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、フェニルテトラシクロドデセンなどの四環体、トリシクロペンタジエンなどの五環体、テトラシクロペンタジエンなどの七環体、及びこれらのアルキル置換体(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル置換体など)、アルキリデン置換体(例えば、エチリデン置換体)、アリール置換体(例えば、フェニル、トリル置換体)はもちろんのこと、エポキシ基、メタクリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、シアノ基、ハロゲン基、エーテル基、エステル結合含有基等の極性基を有する誘導体が挙げられる。これらノルボルネン系モノマーは、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。入手が容易であり、反応性に

優れ、得られる樹脂成型品の耐熱性に優れる点から、三環体、四環体、および五環体のモノマーが好ましく、中

でも、ジシクロペンタジエンは最適である。

【0024】 ここでいうジシクロペンタジエンとは、ジシクロペンタジエンモノマー単独、または、ジシクロペンタジエンモノマーと該ジシクロペンタジエンモノマーと開環共重合可能な他のモノマーとの混合物をいう。ジシクロペンタジエンモノマーは、ノルボルネン系モノマーの中でも特に低粘度であるため、ジシクロペンタジエンを用いたノルボルネン系樹脂組成物は、非常に低粘度なものとなり望ましい。また、ジシクロペンタジエンの架橋体は、ノルボルネン系樹脂の中でも特に強靭、高耐熱性であるため、この樹脂成型品は、特に強度・剛性や耐熱性に優れたものとなる。さらに、ジシクロペンタジエンモノマーは、反応性が高いために本発明の生産性が高くなる点でも好ましい。また、ジシクロペンタジエンモノマーは、低価格で入手が容易である点からも好ましい。

【0025】 また、上記ノルボルネン系モノマーは、本発明の課題の達成を阻害しない範囲で、必要に応じて、該ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能な他のモノマーと共に重合されてもよい。上記ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエン、インデン、テトラヒドロインデン、クマロン、クマロン-1インデン系コモノマーのようなメタセシス重合可能なシクロオレフィン系モノマーなどが挙げられ、好適に用いられる。これらのノルボルネン系モノマーと開環共重合可能な他のモノマーは、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

【0026】 2. 充填材 (B)

本発明の充填材 (B) は、得られた樹脂成型品の硬化収縮率の低減、線膨張率の低下、弾性率等の機械物性の向上などを目的として配合されるが、通常、平均粒径が1000 μm以下の粒子状充填材が用いられる。その際、平均粒径は、好ましくは0.01～100 μm、より好ましくは0.1～50 μm、さらに好ましくは0.1～20 μmの範囲である。

【0027】 上記充填材としては、無機系と有機系に分類すると以下のものが挙げられる。まず、無機系としては、鉄、銅、ニッケル、金、銀、アルミニウム、鉛、タ

ングステン等の金属、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、炭素バルーン等の炭素、シリカ、シリカゲル、溶融シリカ、シリカバルーン、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化すず、酸化アンチモン、酸化ジルコン、酸化アルミニウム、酸化ベリリウム、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等の無機酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム等の無機炭酸塩、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸カルシウムなどの無機硫酸塩、タルク、クレー、マイカ、カオリン、フライアッシュ、モンモリロナイト、ケイ酸カルシウム、ガラス、ガラスバルーン等の無機ケイ酸塩、チタン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、熱膨張性塩化ビリニデン粒子、ウイスカ、アスペスト、アルミナ、グラファイト、ガラスピーズ、ガラスバルーン等が挙げられる。また、有機系では、木粉、デンブン、有機顔料、ポリスチレン、ナイロン、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、塩化ビニル、各種エラストマー、ポリスチレン樹脂ビーズ、ポリエステル樹脂ビーズ、アクリル樹脂樹脂ビーズ廃プラスチック等が挙げられる。この中でも、特に、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、フライアッシュなどが、コスト、成形体の物性が良好であること等から好ましい。

【0028】これら充填材を用いることによって、ノルボルネン系樹脂成形品の硬化収縮率の低減、線膨張率の低下、弾性率等の機械物性を向上させることができる。なお、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アンチモン等を充填することでノルボルネン系樹脂に難燃性を付与することができる。また、ガラスバルーン、シリカバルーン等を充填することでノルボルネン系樹脂の断熱性を向上させることができる。また、フライアッシュやカーボンブラックを充填したノルボルネン系樹脂は、成形体が黒色になるために、ノルボルネン系樹脂が酸化劣化しやすくて黄変する場合には、色の変化を隠蔽できるという利点もある。これらの充填材は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。また、必要に応じてカップリング剤や表面処理剤等によって予め表面処理を行ったものを用いることもできる。

【0029】充填材（B）の配合量は、特に限定されるものではなく、要求される物性やコストから適宜選定すればよい。好ましくはノルボルネン系モノマー100重量部に対して1～500重量部、より好ましくは5～300重量部である。充填量が少なすぎると充填材による物性向上効果が少なく、多すぎると配合液の粘度が高くなつて流動しにくくなってしまう。

【0030】3. 分散処理剤（C）

本発明の分散処理剤（C）とは、ノルボルネン系モノマー（A）中で充填材（B）を均一分散させてその状態を

安定に保ち、充填材の凝集や沈降を防ぐ作用を有する物質を意味するものである。そのため、分散処理剤（C）は、こうした機能をもつものであればいかなる物質であつてもよい。このような分散処理剤の種類としては、特に限定されないが、一例を挙げると、カップリング剤や界面活性剤が挙げられる。また、分散処理剤は、固体であつても液体であつても気体であつてもかまわないが、液体のものがハンドリング性がよいために好ましい。これらの分散処理剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

【0031】本発明で分散処理剤として用いられるカップリング剤は、ノルボルネン系モノマーと充填材の双方と化学的結合、或いは物理的結合を伴つて両者の親和性を高める物質を広く指すものであり、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコアルミネート系等が知られている。その中でも、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤が特に効果的である。

【0032】上記シラン系カップリング剤は、公知のものを用いることができ、具体的な一例を挙げると、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメトキシシラン、 N - β -（ N -ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-（トリメトキシリル）プロピル]アンモニウムクロライド、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、1,6-ビス（トリメトキシリル）ヘキサン、 γ -ウレアドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリンドキシプロピルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ペーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0033】また、上記チタネート系カップリング剤は、公知のものを用いることが出来、具体的な一例を挙げると、トリイソステアロイルイソプロピルチタネート、ジ（ジオクチルホスフェート）ジイソプロピルチタネート、ジデシルベンゼンスルフォニルジイソプロピルチタネート、ジイソステアリルジイソプロピルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェ

ート) チタネート、ビス (ジオクチルパイルホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルパイルホスフェート) エチレンチタネート、テトライソブロピルビス (ジオクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート等が挙げられる。

【0034】一方、本発明で分散処理剤として用いられる界面活性剤は、分子中にノルボルネン系モノマーと親和性の良い疎水性の炭化水素部分と、充填材と作用する極性官能基とを有し、ノルボルネン系モノマーと充填材との界面張力を低下させる機能を持つ物質を広く指すものである。

【0035】上記界面活性剤は、特に限定されるものではなく、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、あるいは非イオン系界面活性剤のいずれであってもよい。アニオン系界面活性剤としては、カルボン酸塩、硝酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等の化合物、カチオン系界面活性剤としては、第1級、第2級、第3級、及び第4級アミン塩等の化合物、両性界面活性剤としては、アミノカルボン酸、リン酸エステル塩、ベタイン等の化合物を挙げることができる。また、非イオン界面活性剤としては、エーテル系、エステル系、エーテルエステル系、含窒素系の化合物、さらには、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等の各種脂肪酸も好適に用いることができる。

【0036】こうした界面活性剤の中でも、ポリグリセリン脂肪酸エステルやポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルのような特定のポリグリセリンエステル、あるいはアクリル系やビニルエーテル系界面活性剤 (ピックケミー (株) 製のDisperebykシリーズが挙げられる) は、粘度低下、機械物性向上効果等の点で特に効果的であるので、好適に用いられる。

【0037】また、界面活性剤と各種のカップリング剤とを併用すると、界面活性剤単独の場合に較べて、さらに機械物性の向上の点で効果的である。具体的には、界面活性剤として、前述したポリグリセリン脂肪酸エステルやポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルのような特定のポリグリセリンエステル、あるいはアクリル系やビニルエーテル系界面活性剤 (ピックケミー (株) 製のDisperebykシリーズが挙げられる) から選ばれる少なくとも1種を、さらに、カップリング剤として、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤あるいはジルコニウム系カップリング剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を選び、両者を併用すると、機械物性の向上により効果的である。

【0038】本発明においては、上記分散処理剤が前述した本来の機能、すなわちノルボルネン系モノマー (A) 中で充填材 (B) を均一分散させてその状態を安

定に保ち、充填材の凝集や沈降を防ぐ機能を十分に発揮するためには、分散処理剤 (C) がノルボルネン系モノマーに可溶であるということが必要である。そして、分散処理剤がノルボルネン系モノマーに可溶であるとは、分散処理剤がノルボルネン系モノマーに溶け込んで均一相となる状態を意味し、その尺度としては、以下に説明するように、分散処理剤のノルボルネン系モノマーに対する溶解度が用いられる。

【0039】すなわち、分散処理剤の溶解度とは、25℃においてノルボルネン系モノマー100gに溶解可能な分散処理剤の濃度をグラム数で定義するものである。溶解度の測定方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いて測定すればよい。以下にその測定方法の一例を挙げると、①25℃において過剰の分散処理剤をノルボルネン系モノマーに溶解させ、完全にその温度で飽和させる、②このノルボルネン系モノマー溶液の一定量を正確に計りとり、ノルボルネン系モノマーを完全に気化させた後、残留の分散処理剤の量を測定する、③この分散処理剤の量からノルボルネン系モノマー100gに対する分散処理剤の量を計算して、それを溶解度とする。また、別の測定方法としては、熱解析や示差熱解析を用いて求めることもできる。

【0040】本発明における分散処理剤 (C) は、上記した溶解度を尺度とすると、0.1g以上であることが必要であり、このような溶解度が高くてノルボルネン系モノマーとの相溶性が特に高い分散処理剤を用いることにより、充填材を高充填させても粘度が50ポイズ以下のノルボルネン系樹脂組成物とすることができる。溶解度が0.1g未満であると、充填材を多量に充填させた場合には、ノルボルネン系樹脂組成物の減粘効果が低く、そのため低粘度なノルボルネン系樹脂組成物となることが出来ない場合がある。

【0041】分散処理剤 (C) の配合量は、特に限定されるものではなく、要求される物性やコストから適宜選定すればよい。好ましくは充填材100重量部に対して0.01～1.0重量部、より好ましくは0.1～5重量部である。配合量が少なすぎると分散処理剤の効果が少なく、多すぎる場合にはノルボルネン系樹脂組成物の硬化を阻害したり、重合体の物性を低下させたりする場合がある。

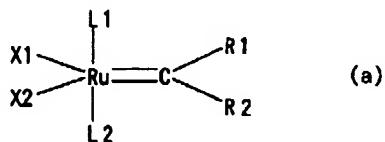
【0042】4. メタセシス重合触媒 (D)

本発明のメタセシス重合触媒 (D) は、ノルボルネン系モノマー (A) を開環重合できるものであれば特に限定されず、公知のものでよい。例えば、タンゲステン、モリブデン、タンタル、ルテニウム、レニウム、オスミウム、チタンなどの金属ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、有機アンモニウム塩などが挙げられ、好適に用いられる。これらのメタセシス重合触媒は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

【0043】ノルボルネン系モノマーの開環メタセシス重合をプロセスとして空気中で行う必要がある場合、ノルボルネン系モノマーが極性官能基を含有している場合、或いは、重合系中に高極性の物質が含有されている場合には、上記メタセシス重合触媒の中でも空気中や極性物質存在化での経時安定性に優れる触媒を選択することが好ましく、ルテニウム系メタセシス重合触媒が好ましい。具体的には、下記一般式(a)のルテニウムカルベン錯体や一般式(b)のルテニウムビニリデン錯体が好適に用いられる。これらのルテニウムカルベン錯体やルテニウムビニリデン錯体は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

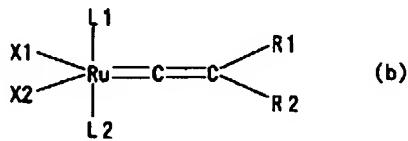
【0044】

【化3】



【0045】

【化4】



【0046】【上記一般式(a)及び一般式(b)中、R1及びR2は、お互いに独立に、水素、C2～C20-アルケニル、C1～C20-アルキル、アリール、C1～C20-カルボキシレート、C1～C20-アルコキシ、C2～C20-アルケニルオキシ、アリールオキシ、C2～C20-アルコキシカルボニル、C1～C20アルキルチオ、チオアルキル、チオアリール、C1～C20アルキルシリル、マリールシリル（これらは、C1～C5-アルキル、ハロゲン、C1～C5-アルコキシによって、又は必要に応じてC1～C5-アルキル、ハロゲン、C1～C5-アルコキシによって置換されたフェニルによって必要に応じて置換されていてもよい）、或いはフェロセン誘導体を意味し、X1及びX2は、お互いに独立に、任意の所望のアニオン性配位子を意味し、L1及びL2は、お互いに独立に、任意の所望の中性電子供与体を意味し、そして、X1、X2、L1及びL2の二個又は三個は、更にまた、一緒に多座キレート化配位子を形成してもよい。】

【0047】より好ましい触媒の構造は、上記の一般式(a)及び一般式(b)において、式中、R1及びR2は、お互いに独立に、水素、メチル、エチル、フェニル、フェロセンニル、又はメチル、エチル、フェニルもしくはフェロセンニルによって必要に応じて置換されたビニル又はシリルであり、X1及びX2は、お互いに独立

に、C1、Brであり、L1及びL2は、お互いに独立に、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリフェニルホスフィン又はトリシクロヘキシルホスフィンである触媒である。

【0048】こうした一般式(a)又は一般式(b)で示されるルテニウム系メタセシス重合触媒は、メタセシス重合触媒の中でも特に空気、水分子又は高極性の物質の存在下においても反応性や経時安定性に優れているために望ましい。分散処理剤が特に極性の高い化合物である場合には、従来のタンクステン、モリブデン、タンタル、レニウム、オスミウム、チタンなどの金属ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、酸化物、有機アンモニウム塩等の錯体を用いると、高極性な分散処理剤の作用によって錯体が失活してしまいノルボルネン系モノマーを重合せしめることが困難となることが多くのに対し、上記のルテニウム系メタセシス重合触媒を用いると、良好にノルボルネン系モノマーを重合させることができ、本発明を効果的に達成することが可能となる。

【0049】上記メタセシス重合触媒(D)の使用量は、メタセシス重合触媒自体の活性によって異なるので、一義的には言えないが、全モノマーに対して1/5～1/50万モル当量であることが好ましい。全モノマーに対するメタセシス重合触媒の使用量が1/5当量より多いと、得られる樹脂の分子量が十分に上がらず、一方1/50万当量より少ないと、重合速度が低くなる。

【0050】さらに、本発明のノルボルネン系樹脂組成物には、メタセシス共触媒とも言われる活性剤をメタセシス重合触媒と共に用いてもよい。活性剤としては、ノルボルネン系モノマーを開環重合できるメタセシス重合触媒を活性化できるものであれば、特に限定されず、公知のものでよい。例えば、アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライド、アルコキシアルキルアルミニウムハライド、アリールオキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。

【0051】活性剤の使用量は、特に限定されないが、通常、反応液全体で使用するメタセシス重合触媒1モルに対して、0.1モル以上、好ましくは1モル以上、かつ100モル以下、好ましくは10モル以下用いられる。活性剤の使用量が少なすぎると、重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、一方使用量が多すぎると、反応が激しすぎるため型内に十分に充填される前に硬化することがある。活性剤も、モノマーに溶解して用いるが、成形品の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させたうえで、モノマーと混合することにより、析出し難くしたり、溶解性を高めて用いてもよい。

【0052】さらに、活性調節剤を併用することによって、反応速度や、反応液の混合から反応開始までの時間、反応活性などを変化させることができる。活性調節剤としては、メタセシス重合触媒を還元する作用をもつ

化合物などが用いられる。活性調節剤としては、メタセシス重合触媒を還元する作用をもつ化合物などが用いられ、例えば、アルコール類、ハロアルコール類などが例示される。アルコール類の具体例としては、n-ブロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソブロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどが挙げられ、ハロアルコール類の具体例としては、1, 3-ジクロロ-2-ブロパノール、2-クロロエタノール、1-クロロブタノールなどが挙げられる。

【0053】活性調節剤の添加量は、活性調節剤／活性剤のモル比で1.0以上、好ましくは1.1以上、かつ1.5以下、好ましくは1.4以下である。活性調節剤の量が小さすぎると反応が早すぎ、反応原液が繊維の間や狭い部分に流入しにくく、逆に、量が大きすぎると加熱しても反応が遅すぎて成形効率が悪い。

【0054】5. その他の成分

本発明のノルボルネン系樹脂組成物には、本発明の課題の達成を阻害しない範囲で、必要に応じて、補強材、酸化防止剤（老化防止剤）、発泡剤、消泡剤、揮発性付与剤、帯電防止剤、分子量調整剤、高分子改質剤、難燃剤、軟化剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、エラストマー、紫外線吸収剤、離型剤類等の種々の添加剤の1種もしくは2種以上が添加されていてもよい。

【0055】上記補強剤としては、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維などの無機繊維、あるいはアラミド繊維、ナイロン繊維、ジュート繊維、ケナフ繊維、竹繊維、ポリエチレン繊維、延伸ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、延伸ポリプロピレン繊維等の有機繊維が挙げられ、好適に用いられる。これらの繊維の形態は、特に限定されず、短繊維であっても長繊維であってもよいし、クロス状、マット状、不織布状等に加工したものであってもよい。これらの繊維は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。また、必要に応じて予めカップリング剤、表面処理剤等によって表面処理を行って用いることもできる。

【0056】また、上記エラストマー類の具体的な化合物としては、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロブレン、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、エチレン-ブロピレン共重合体、エチレン-ブロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びこれらの水素化物が挙げられる。これらのエラストマー類は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用して使用してもよい。

【0057】さらに、上記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、燐系、アミン系などの各種のプラスティック・ゴム用酸化防止剤が用いられる。

【0058】6. ノルボルネン系樹脂組成物

本発明のノルボルネン系樹脂組成物は、前述のノルボルネン系モノマー（A）、充填材（B）、分散処理剤（C）、及びメタセシス重合触媒（D）からなる必須成分、さらには、それら必須成分にその他の任意成分を配合することにより調製される。その際、各成分の配合順序は、特に重要ではなく、いかなる順序で行ってもよい。

【0059】すなわち、成分（A）～（C）の配合順序については、予めノルボルネン系モノマーに分散処理剤を溶解させた後に充填材を配合してもよいし、ノルボルネン系モノマーに充填材を配合した後に分散処理剤を添加してもよい。分散処理剤が高粘度な場合や、充填材を多量に充填する場合には、予めノルボルネン系モノマーに分散処理剤を溶解させた後に充填材を配合する方法が、充填材の分散速度を速め、或いはノルボルネン系樹脂組成物の減粘効果を高める点からみて望ましい。また、成分（D）の添加の順序についても特に制限はなく、成型設備等の条件によって適宜選定すればよい。なお、本発明の各成分を配合する際には、特に制限はないが、充填材の分散性を高めるために、機械的なせん断力を与えたり、超音波による振動を与えることができる。

【0060】本発明では、ノルボルネン系モノマーが非常に低粘度なため、充填剤を多量に配合した場合においても、ノルボルネン系モノマーに可溶な分散処理剤、つまり、ノルボルネン系モノマーと相溶性のよい分散処理剤をノルボルネン系樹脂組成物中に存在させることによってノルボルネン系樹脂組成物の粘度を低いものとすることができる、その結果、粘度が50ポイズ以下という低粘度のノルボルネン系樹脂組成物とすることができます。そして、このような50ポイズ以下という低粘度のノルボルネン系樹脂組成物は、本発明の大きな特徴の1つとなっている。なお、ノルボルネン系樹脂組成物の粘度は、25℃においてブルックフィールド粘度計（B型粘度計）によって求めた値を指すものとする。

【0061】本発明のノルボルネン系樹脂組成物は、流动性がよいばかりでなく、低粘度なために、配合中に系中に混入した気泡が抜けやすいという特徴もある。気泡の抜け易さを考慮すると、ノルボルネン系樹脂組成物の粘度は、10ポイズ以下であることが好ましい。

【0062】さらに、本発明のノルボルネン系樹脂組成物は、低粘度で流动性が良好なために、注入圧力が常圧或いは低圧であっても成型型の端部まで良好にノルボルネン系樹脂組成物を流し込むことができるため、浴槽や防水パンのような大型成型品を注型成形で製造することができる。

【0063】7. ノルボルネン系樹脂成型品
本発明のノルボルネン系樹脂成型品は、前述のノルボルネン系樹脂組成物を通常、成型型内でメタセシス重合することにより重合と成形を同時にを行うことで調製される。また、ここで使用される成型金型は、金属製に限定

することはなく、ガラス製、木製、樹脂製であってもよい。

【0064】本発明のノルボルネン系樹脂成形品は、充填材の分散性が良好なために強度低下の原因となる充填材の凝集塊が存在せず、また、低粘度なノルボルネン系樹脂組成物の重合体であるために含有する気泡量が少なく、さらに、樹脂と充填材とが強固な界面を形成するために、機械物性、特に、曲げ・引張等の静的強度や、衝撃強度に優れた重合体とすることができます。また、樹脂と充填材との界面が強固に密着しているために、本発明を浴槽等の水回りで用いた場合においても界面剥離が起こりにくく、長期的な信頼性に優れている。

【0065】ノルボルネン系樹脂は、一般に樹脂単体で用いた場合であっても十分な強度、剛性、耐熱性等を有する訳であるが、充填材によって複合化させた本発明のノルボルネン系樹脂成形品は、より高剛性になるために特に剛性が要求される用途において強度設計面で有効になるばかりでなく、線膨張率が低下するので樹脂成形品の寸法安定性の面においても好ましい。

【0066】そのため、得られたノルボルネン系樹脂成形品は、

* 型品は、例えば、浴槽、浴槽パン、防水パン、洗濯パン、キッチンカウンター、洗面ボウル、外装材、デッキ材、壁材、便器、浄化槽、タンク、プレジャーボート等の大型成形品に適している。

【0067】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例や比較例に用いた試験方法は、以下の通りである。

【0068】(分散処理剤の溶解度測定) 本実施例で使用する分散処理剤の溶解度は、以下の方法により測定した。測定結果を下記の表1に示す。

1) まず、分散処理剤2gを計りとり、これに25℃のノルボルネン系モノマーを徐々に加え、分散処理剤が完全に溶解した時点のノルボルネン系モノマーの量を計測した。

2) 溶解度は、ノルボルネン系モノマー100g中に溶解した分散処理剤の重量として求めた。

【0069】

【表1】

分散剤		溶解度 (g/100g)
シラン カップリング剤	(a) n-デシルトリメトキシシラン	>100g
チタネート カップリング剤	(b) イソプロピルトリス(ジオクチル バイロホスフェート)チタネート	>100g
	(c) テトラオクチルビス(ジトリデシル ホスファイト)チタネート	>100g
界面活性剤	(d) ステアリン酸	>100g
	(e) ポリグリセリン縮合リシノール酸 エステル	>100g
	(f) アクリル系高分子量分散剤	>100g
	(g) 酸性基含有コポリマー	0.05g

【0070】実施例1

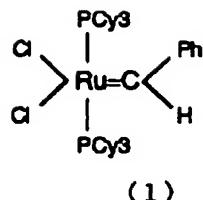
ノルボルネン系モノマーとして、ジシクロヘンタジエン100重量部とエチリデンノルボルネン10重量部との混合物を用い、このノルボルネン系モノマー混合物に対して、メタセシス重合触媒として下記(1)式のビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド10重量部をトルエン200重量部に溶解させた重合触媒溶液を、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドのノルボルネン系モノマーに対するモル比が1/10000になるように、25℃で混合攪拌して重合性樹脂組成物とした。その後、この調整した重合性組成物100重量部に、充填材として粒径12μm(粒度分布からの重量5

40 50

0%径)の炭酸カルシウム150重量部、及び分散処理剤として溶解度100g以上のn-デシルトリメトキシシラン1.5重量部を配合し、ホモディスパーを用いて1000rpmで30秒間攪拌することでノルボルネン系樹脂組成物とした。調整したノルボルネン系樹脂組成物の粘度をB型粘度計を用いて測定した。測定結果を表2に示す。次いで得られたノルボルネン系樹脂組成物を成型型に流し込んだ後、60℃で10分間加熱硬化させ、厚さ4mmの平板を作製した。平板から試験片を切り出し、JIS K 7110に従ってアイソット衝撃試験を行った。ノッチなしフラットワイズでの結果を表2に示す。

【0071】

【化5】



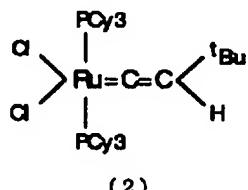
【0072】(式中、 C_y はシクロヘキシル基、 P_h はフェニル基を示す。)

【0073】実施例2

メタセシス重合触媒として下記(2)式の(3, 3-ジメチルブチニリデン)ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド10重量部、分散処理剤として溶解度100g以上のイソプロピルトリス(ジオクチルパリオホスフェート)チタネートを用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0074】

【化6】



【0075】(式中、 C_y はシクロヘキシル基、'Buは第三級ブチル基を示す。)

【0076】実施例3

分散処理剤として溶解度100g以上のテトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネートを用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0077】実施例4

分散処理剤として溶解度100g以上のステアリン酸を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0078】実施例5

分散処理剤として溶解度100g以上のポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(太陽化学(株)社製、チラバラゾールH-818)を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0079】実施例6

分散処理剤として溶解度100g以上のアクリル系高分子量潤滑分散処理剤(ビックケミー・ジャパン(株)社製、Disperebyk116)を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0080】実施例7

分散処理剤として溶解度約0.05gの酸性基含有コポリマー(ビックケミー・ジャパン(株)社製、BYK-W996)を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0081】実施例8

分散処理剤として溶解度100g以上のポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(太陽化学(株)社製、チラバラゾールH-818)1.5重量部とn-デシルトリメトキシラン1.5重量部を併用して用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0082】実施例9

分散処理剤として溶解度100g以上のポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル(太陽化学(株)社製、チラバラゾールH-818)1.5重量部とイソプロピルトリス(ジオクチルパリオホスフェート)チタネート1.5重量部を併用して用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0083】比較例1

分散処理剤を全く用いなかったこと以外は、実施例1と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示すが、このノルボルネン樹脂組成物は、非常に高粘度であり、流动性が悪かった。また、重合体は衝撃強度が低かった。

【0084】実施例10

ノルボルネン系モノマーとして、ジシクロペンタジエン100重量部とエチリデンノルボルネン10重量部との混合物を用い、このノルボルネン系モノマー混合物に対して、メタセシス重合触媒として前記(2)式の(3, 3-ジメチルブチニリデン)ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド10重量部をトルエン200重量部に溶解させた重合触媒溶液を、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリドのノルボルネン系モノマーに対するモル比が1/10000になるように、25℃で混合攪拌して重合成樹脂組成物とした。その後、この調整した重合成組成物100重量部に、充填材として平均粒径8μmの水酸化アルミニウム150重量部、及び分散処理剤として溶解度100g以上のn-デシルトリメトキシラン1.5重量部を配合し、ホモディスパーを用いて1000rpmで30秒間攪拌することでノルボルネン系樹脂組成物とした。調整したノルボルネン系樹脂組成物の粘度をB型粘度計を用いて測定した。測定結果を表2に示す。

50

す。次いで得られたノルボルネン系樹脂組成物を成型型に流し込んだ後、60°Cで10分間加熱硬化させ、厚さ4mmの平板を作製した。平板から試験片を切り出し、JIS K 7110に従ってアイソット衝撃試験を行った。ノッチなしフラットワイズでの結果を表2に示す。

【0085】実施例11

分散処理剤として溶解度100g以上のイソプロピルトリス（ジオクチルパイルホスフェート）チタネートを用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0086】実施例12

分散処理剤として溶解度100g以上のテトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネートを用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0087】実施例13

分散処理剤として溶解度100g以上のステアリン酸を用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0088】実施例14

分散処理剤として溶解度100g以上のポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（太陽化学（株）社製、チラバラゾールH-818）を用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0089】実施例15

分散処理剤として溶解度100g以上のアクリル系高分子量湿潤分散処理剤（ピックケミー・ジャパン（株）社製、Disperebyk116）を用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂*

*組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0090】実施例16

分散処理剤として溶解度約0.05gの酸性基含有コポリマー（ピックケミー・ジャパン（株）社製、BYK-W996）を用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0091】実施例17

10 分散処理剤として溶解度100g以上のポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（太陽化学（株）社製、チラバラゾールH-818）1.5重量部とn-デシルトリメトキシシラン1.5重量部を併用して用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0092】実施例18

分散処理剤として溶解度100g以上のポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（太陽化学（株）社製、チラバラゾールH-818）1.5重量部とイソプロピルトリス（ジオクチルパイルホスフェート）チタネート1.5重量部を併用して用いた以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示す。

【0093】比較例2

分散処理剤を全く用いなかったこと以外は、実施例10と同様に実施した。得られたノルボルネン系樹脂組成物の粘度と、重合体の衝撃強度の測定結果を表2に示すが、このノルボルネン樹脂組成物は、非常に高粘度であり、流动性が悪かった。また、重合体は衝撃強度が低かった。

【0094】

【表2】

	分散剤	組成物粘度 (ボイズ)	衝撃強度 (KJ/m ²)
実施例 1	(a)	1.44	11.4
実施例 2	(b)	1.22	18.9
実施例 3	(c)	1.23	14.8
実施例 4	(d)	0.55	18.4
実施例 5	(e)	0.41	19.0
実施例 6	(f)	0.20	13.0
実施例 7	(g)	9.78	8.8
実施例 8	(e)(a)	0.27	27.6
実施例 9	(e)(d)	0.19	30.3
実施例 10	(a)	2.92	9.6
実施例 11	(b)	2.76	13.1
実施例 12	(c)	2.52	12.6
実施例 13	(d)	1.92	15.7
実施例 14	(e)	1.80	15.9
実施例 15	(f)	0.48	10.1
実施例 16	(g)	14.29	7.0
実施例 17	(e)(a)	0.58	26.1
実施例 18	(e)(b)	0.44	27.2
比較例 1	なし	53.00	7.0
比較例 2	なし	97.00	4.2

【0095】以上から分かるように、ノルボルネン系モノマー、充填材及びメタセシス重合触媒に分散処理剤を配合してなる本発明のノルボルネン系樹脂組成物（実施例1～18）は、分散処理剤を配合しない場合（比較例1、2）に較べ、分散処理剤の作用により、その粘度を大幅に低減せしめることができた。また、本発明のノルボルネン系樹脂組成物の重合体は、分散処理剤の作用によって機械的強度が大幅に向上した。また、界面活性剤とカップリング剤を併用することで、機械物性をより向上させることができた。

【0096】

【発明の効果】このように、本発明では、ノルボルネン系モノマー、充填材、分散処理剤及びメタセシス重合錯体を含有してなるノルボルネン系樹脂組成物において、ノルボルネン系モノマーに可溶である分散処理剤を選定し、さらに該組成物の粘度を特定数値以下に設定することにより、充填材を高充填した場合でもノルボルネン系樹脂組成物を非常に低粘度なものとすることができるので、大型成型品や複雑形状の成型品であっても、従来は不可能であった常圧或いは低圧による注型成形が可能になる。

* 【0097】さらに、本発明により得られるノルボルネン系樹脂成型品は、ノルボルネン系樹脂と相溶性の良い分散処理剤の作用によって充填材がノルボルネン系樹脂組成物の重合体中に凝集することなく均一に分散するために、静的強度や衝撃強度等の機械物性に優れた成型品とすることができます。その結果、本発明は、例えば、アクリル浴槽のバックアップに用いることができ、浴槽形状に賦形されたアクリル樹脂板の裏面に接してノルボルネン系樹脂組成物を重合させて一体化させることによって、本発明によるノルボルネン系樹脂組成物の重合体は、機械的強度・弾性率が高いために浴槽に十分な剛性を付与させることができ、さらには表面がアクリル樹脂であるので耐候性、耐水性、表面光沢等の意匠性に優れた浴槽を提供することができる。また、本発明のノルボルネン系樹脂組成物は、配合液が非常に低粘度であるために浴槽のような複雑形状の成型体であっても注型によるバックアップ補強が可能であり、また、樹脂の硬化が極めて短時間で完了するために、従来の人手によるハンドレイアップやスプレーアップによる補強に比べて品質、生産性に優れたアクリル浴槽を提供することができ。*

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA69 AE06 AE10 AE17 AE22
AF14 AF23 AF62 AH03 BA07
BB01 BB12 BC07
4J002 AB042 AH002 BB032 BB122
BC032 BD042 BD102 BE043
BG002 BG003 CE001 CF002
CL002 DA016 DA026 DA036
DA076 DA086 DA096 DA106
DA116 DE076 DE096 DE106
DE116 DE136 DE146 DE186
DE226 DE236 DF016 DG046
DG056 DJ006 DJ016 DJ026
DJ036 DJ046 DJ056 DK006
DL006 DM006 EG007 EH047
EN007 EV257 EW047 EX007
EX017 EX027 EX037 EX067
EX077 EX087 EZ007 EZ008
FA066 FA082 FA086 FA106
FD010 FD012 FD016 FD070
FD158 FD203 FD207 FD317
GL00
4J032 CA34 CA38 CA43 CA45 CB01
CB03 CD02 CE06 CE16 CE17
CG07